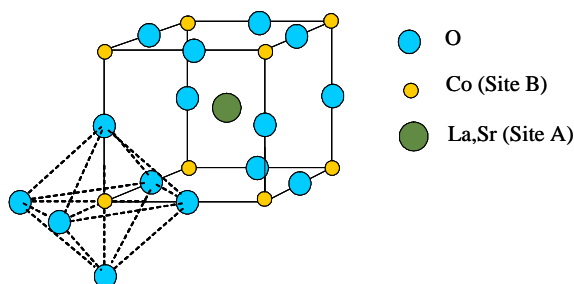


**Részletes kutatási jelentés**  
**OTKA T043565**  
**2006. február**

összeállította: Homonnay Zoltán projektvezető

Az elnyert pályázat keretében folytatott kutatások több irányban folytak. A fő cél elsődlegesen az oxigénstöchiometriára érzékeny perovszkitok vizsgálatára irányult, míg számos olyan kutatást is folytattunk, amelyek rokon rendszereken zajlottak, de valamilyen módon az oxigén és más fémionok kölcsönhatására vonatkoztak egy adott rácsban.

A  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  egy viszonylag jól ismert, sokat vizsgált kolosszális mágneses ellenállású (CMR) anyag, amely figyelemre méltó elektromos vezetési és mágneses tulajdonságai miatt vonta magára a kutatók érdeklődését. Egyszerű rácsszerkezetét (perovszkit) az 1. ábra mutatja.



1. ábra. A  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-d}$  perovszkit elemi cellája a Mössbauer-spektroszkópiai szempontból fontos Co-koordinációs környezet kiemelésével.

Az általunk vizsgált 5 % vasat és 20 % stronciumot tartalmazó vegyület (adott rácshelyen), a  $\text{LaCoO}_3$  anyavegyületből származtatható, amely egy félvezető (szigetelő). A Sr beépítése a La helyére azt fémes vezetővé alakítja kb. 18% Sr-helyettesítés esetén és afölött. Bár már ez az anyag is mutat valamekkora CMR-effektust, kis vasszennyezés a Co rácspozíciójában a CMR tulajdonságot jelentősen javítja, sok vas hozzáadása viszont azt tompítja.

Kémiai szempontból rendkívül érdekes, hogy a Sr-helyettesítés hatására az anyagban a  $\text{Co}^{3+}$ -ionok részleges (a  $\text{La}^{3+}$  helyére lépő  $\text{Sr}^{2+}$  okozta töltéshiányt kompenzálendő)  $\text{Co}^{4+}$ -ionokká történő oxidációját tételezik fel, ugyanis ezzel a feltételezéssel a ferromágneses rendeződés és egyben a CMR effektus a  $\text{Co}^{3+}$ - és  $\text{Co}^{4+}$ -ionok közötti szuperkicserélődési kölcsönhatással megmagyarázható. Ugyanakkor a kobalt és a vas kémiai sajátosságai azt vetítik előre, hogy lévén a  $\text{Co}^{\text{IV}}$  sokkal erősebb oxidálószer a  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -nél, a vastartalmú anyagban az oxidálódó speciesz minden bizonnyal a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  lenne és nem a  $\text{Co}^{\text{III}}$ .

Ezért fontos a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatainknak az az eredménye, hogy anyagainkban semmilyen körülmények között nem sikerült  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -állapotot kimutatnunk. Ez kétféleképpen is magyarázható. Vagy az történik, hogy a Sr-helyettesítés nem a Co vagy vas

parciális oxidációját eredményezi, hanem egyszerűen az anyag oxigéntartalmának csökkenését (ennek ellenkezőjét erősítik az oxigéntartalom-meghatározások, amelyek mindig 3-hoz nagyon közeli oxigénsztöchiometriát mutattak), vagy pedig az előálló  $\text{Co}^{\text{IV}}$ -állapot kisspinszámú illetve átmeneti spinszámú  $\text{Co}^{4+}$ -ionokat eredményez, amelynek a redox tulajdonságai biztosan eltérnek a „szokásos”  $\text{Co}^{4+}$ -étól. Sajnos a Co spinállapota Mössbauer-spektroszkópiával nem, csak makroszkopikus mágneses módszerekkel (pl. szuszceptibilitásmérés) vizsgálható, de azok nem feltétlenül vezetnek egyértelmű eredményre. Ezért a Mössbauer-spektroszkópia ez esetben indirekt módon valószínűsíti a kisspinszámú vagy köztes spinszámú  $\text{Co}^{4+}$ -ionok jelenlétét a Sr-mal részlegesen helyettesített anyagban.

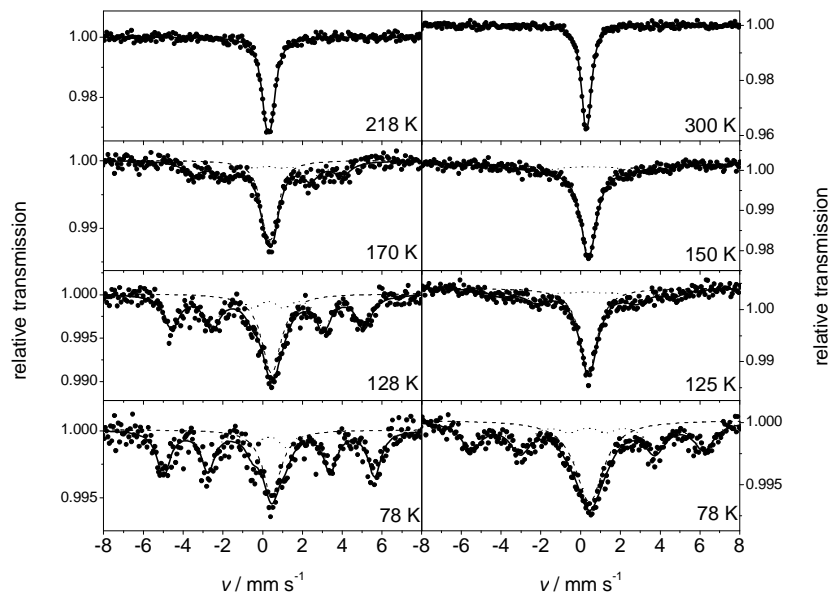
Vizsgálatainknak két további nagyon fontos megállapítása volt. Egyrészt kimutattuk, hogy a mágneses átmenet sok más CMR-anyaghoz hasonlóan olyan jelleget ölt, amit szuperparamágneses rendszereknél tapasztalunk. Tehát a mágneses rendeződés először ferromágneses spinklaszterek kialakulásához vezet, majd fokozatosan alakul csak ki az egész rácsra kiterjedő ferromágneses hosszútávú rend. Másrésztől mágneses szuszceptibilitásmérések (Mészáros Sándor és munkatársai által, ATOMKI) azt erősítették, hogy ez a ferromágneses fázis inkább tekinthető egy spinüveg vagy spinklaszter-üveg fázisnak, mintsem hagyományos értelemben vett ferromágnesnek.

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  és  $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  összehasonlító Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát végeztük el fokozatos oxigénelvonás mellett emissziós módszerrel ( $^{57}\text{Co}$ -szennyezéssel) röntgendiffrakciós és TGA kiegészítő mérésekkel. Egyértelműen igazolódott, hogy az  $\text{ABO}_3$  szerkezetben az A helyen lévő kation kémiaiilag nem inert, hanem a makroszkopikus mágneses sajátságok kialakításában is szerepet játszik. Az oxigénelvonásokat pontosan azonos körülmények között végeztük el, így az észlelt eltérések egyértelműen a La és az Eu kémiai különbözőségéből erednek. Az eredmények értelmezése csak a mágneses szuszceptibilitás- és CMR-mérések után mond igazán sokat, emiatt publikálásra egyelőre nem került sor. A Mössbauer-mérések mindenesre azt igazolták, hogy az Eu-tartalmú anyag fázisstabilitása elmarad a La-osétól, és elképzelhető, hogy a mágneses sajátságokban megfigyelt eltérések erre vezethetők vissza. Ennek ellenőrzése még folyamatban van.

A legspeciálisabb és legfontosabb eredményeket a  $^{57}\text{Co}$ -tal szennyezett  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -ot vizsgálatával értük el. Ez az anyag értelemszerűen csak emissziós Mössbauer-spektroszkópiával vizsgálható, mivel nem tartalmaz vasat. Ugyanakkor éppen emiatt garantálható, hogy a Mössbauer-szondaatom (ami ebben az esetben az  $^{57}\text{Co}$  bomlása által magában az anyagban keletkező – ún. nukleogén –  $^{57}\text{Fe}$ ) a Co-atomok környezetéről közvetít információkat. Ugyanis nem lehet kizárni, hogy a vastartalmú anyagban a Fe-környezetek valamilyen módon eltérnek a Co-környezetektől, márpedig ez utóbbiak felelősek a CMR-viselkedésért. A vasmentes  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -ot tehát  $^{57}\text{Co}$ -tal szennyeztük nyílt izotópos laborban, és diffúziós hőkezelés után az így nyert Mössbauer-forrást standard abszorber segítségével a hőmérséklet függvényében mértük. Ennek a mintának vizsgálata technikailag is szerencsés, mivel a Curie-hőmérséklete a folyékony nitrogén forráspontja fölé esik, így viszonylag olcsón (folyékony He felhasználása nélkül) vizsgálható.

A mérések során a hasonló vegyületekben valaha tapasztalt legszélesebb intervallumban észleltük a ferromágneses és paramágneses fázis együtt létezését. Ez igen érdekes, mivel felmerült, hogy a CMR-effektust mutató anyagokban a közös vonás éppen ez a szuperparamágnességre utaló viselkedés (spinklaszterek létrejötte a teljes kristályra kiterjedő hosszútávú rendet megelőzően), márpedig a vasmentes  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  éppen hogy szerény CMR-effektussal rendelkezik.

A felvett spektrumokból látható néhány a 2. ábra első oszlopában.



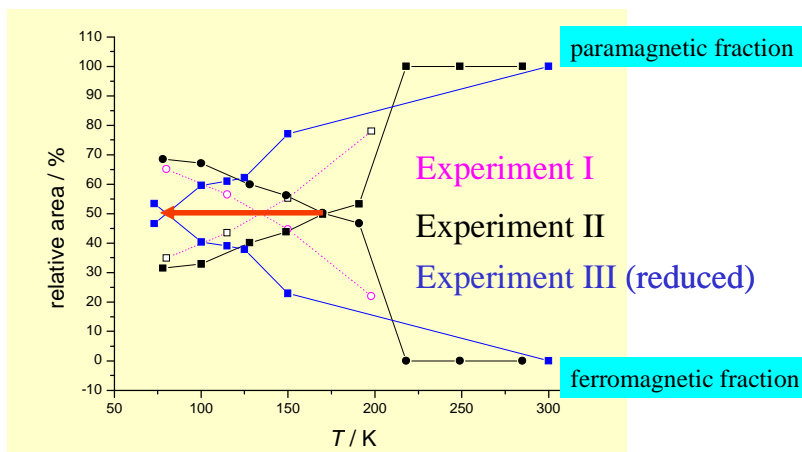
2. ábra.  $^{57}\text{Co}$ -tal szennyezett  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -ről felvett emissziós Mössbauer-spektrumok, amelyeken jól látszik a paramágneses (szingulett) és a ferromágneses ill. spinklaszterüveg (sextett) állapot együttlélése igen széles hőmérsékletintervallumban. A baloldali oszlopban az eredeti (értsd:  $^{57}\text{Co}$ -szennyezés utáni), a jobboldali oszlopban pedig a kb. 0.01 sztöchiometriai egységnek megfelelő mennyiségű oxigén elvonása utáni anyagról felvett spektrumok láthatók.

Megvizsgáltuk, hogy az anyag hogyan viselkedik oxigénelvonás hatására, ugyanis az imént felvetteknak megfelelően, ha a Sr-helyettesítés esetleg O-vakanciák megjelenését okozza, és ez kapcsolatban van a CMR-effekttussal, akkor az oxigénelvonásnak befolyásolnia kell a mágneses sajátságokat.

Inert atmoszférában hőkezelve az anyagot, majd megismételve a Mössbauer-méréseket a 2. ábra jobb oldali oszlopában található spektrumokat kaptuk (csak példák).

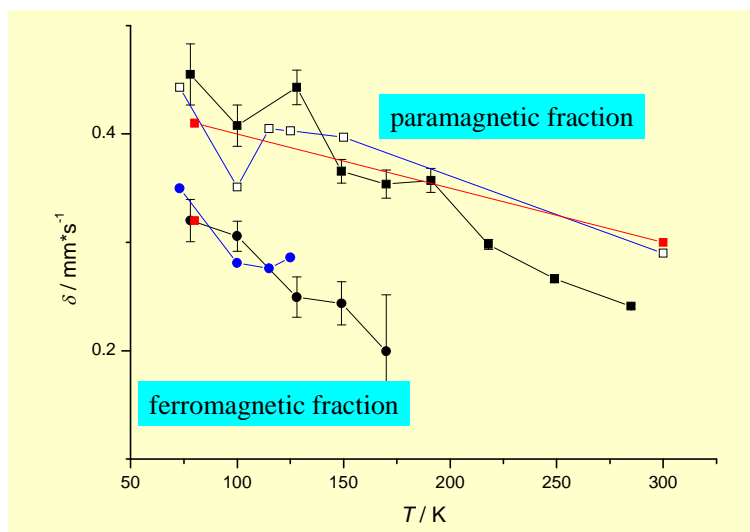
A két fázis relatív előfordulásának az ábrázolása három különböző kísérletben a 3. ábrán látható. (A relatív oxigéntartalom csak a 2. és a 3. kísérletben volt ismert). Világosan látható, hogy azonos hőmérsékleten a paramágneses fázis relatív mennyisége határozottan megnőtt. A szuperparamágnesség, illetve általánosan a mágneses relaxáció elméletéből az következik, hogy az oxigénelvonás hatására lecsökkent a mágneses klaszterek mérete. Ez nagyon fontos, és eddig még semmilyen más módszerrel ki nem mutatott effektus.

Egy további nagyon egyedi, semmiféle más eszközzel eddig nem látott sajátosságát tudtuk kimutatni a rendszernek a Mössbauer-spektrumok további analíziséből. Azt figyeltük ugyanis meg, hogy a paramágneses és a ferromágneses fázisban az izomereltolódások nem voltak azonosak. Márpedig közönséges esetben a spinek kölcsönös orientációja egyáltalán nem befolyásolhatja az elektromos töltéssűrűséget a Mössbauer-nuklid magjában. ezzel szemben mi azt tapasztaltuk, hogy a ferromágneses fázisban az izomereltolódás minden hőmérsékleten szignifikánsan kisebb volt a paramágneses fázisban érvényes értéknél.



3. ábra. A ferromágneses és paramágneses fázisban foglalt Co-atomok relatív előfordulása a hőmérséklet függvényében  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -ban emissziós Mössbauer-spektrumok alapján.

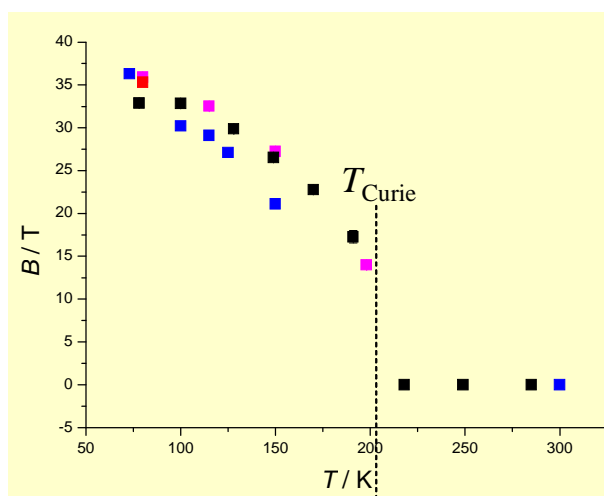
A tapasztalt izomereltolódás-értékek a 4. ábrán láthatók.



4. ábra. Az izomereltolódás értéke a ferromágneses és a paramágneses fázisban négy különböző kísérletsorozatban  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -ban.

Az izomereltolódás csökkenése a ferromágneses fázisban azt jelenti, hogy csökkent a nukleogén  $^{57}\text{Fe}$  3d pályáján az elektronsűrűség. Ezt lehet úgy értelmezni, hogy a Mössbauer-szondaatom környezetében rendeződő Co3d-sáv a saját stabilizálása érdekében elektronokat szív el az  $^{57}\text{Fe}$  3d-pályájáról. Ez az elektrontranszfer viszont fémes vezetést feltételez, összhangban a CMR-jelenséggel, ami a mágneses rendeződéskor bekövetkező vezetőképesség-növekedésről szól. A mi méréseinknek az ad speciális jelentőséget, hogy azt tudtuk megmutatni, hogy a fémes vezetés (pontosabban: delokalizált elektronokat feltételező elektronszerkezet) csak a ferromágneses fázisban van jelen. Ugyanis más, makroszkopikus (nem lokális) módszerekkel ilyen elkülönítés nem lehetséges.

Megjegyzendő, hogy a számos kísérlet folyamán (oxigénelvonás) a Curie-hőmérséklet és a mágneses tér nagysága nem változott kimutatható mértékben (5. ábra), tehát a lényeges változás az anyagban a két fázis aránya, és nem az egyes paraméterek monoton változása.



5. ábra. A Mössbauer-spektrumokból kiszámítható belső mágneses tér hőmérsékletfüggése különböző méréssorozatokban  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -ban.

Ezeket az emissziós méréseket a pályázat futamideje alatt csak egy konferencián prezentáltuk orális előadás formájában (APSORC-2005, Peking, 2005. október) Tekintettel az eredmények különös jelentőségére (ahogy mi megítéljük), az eredményeket egy tekintélyes folyóiratban kívánjuk közzéadni. A kivárásnak az is oka, hogy a minták sokoldalú karakterizálása érdekében több külföldi kooperációs partnert is bevontunk, ami további méréseket jelentett. (Z. Németh<sup>1\*</sup>, Z. Homonnay<sup>1,2</sup>, F. Árva<sup>1</sup>, A. Vértes<sup>1,2</sup>, E. Kuzmann<sup>2</sup>, Z. Klencsár<sup>3</sup>, J. Hakl<sup>4</sup>, K. Vad<sup>4</sup>, S. Mészáros<sup>4</sup>, G. Gritzner<sup>5</sup>, Y. Aoki<sup>6</sup>, H. Konno<sup>6</sup>, J. M. Greneche<sup>7</sup>, L. Pöppel<sup>8</sup>).

#### **Mössbauer study of slightly modified $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ CMR perovskites**

<sup>1</sup>Department of Nuclear Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest 1518 P.O.Box 32, Hungary

<sup>2</sup>Research Group for Nuclear Methods in Structural Chemistry, Hungarian Academy of Sciences at ELTE, Budapest 1518 P.O.Box 32, Hungary

<sup>3</sup>Department of Applied Mathematics and Physics, University of Kaposvár, Guba Sándor u. 40., Kaposvár 7400, Hungary

<sup>4</sup>Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences, H-4001 Debrecen, POB 51, Hungary

<sup>5</sup>Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe, Johannes Kepler Universität, A-4040 Linz, Austria

<sup>6</sup>Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 060-8628, Japan

<sup>7</sup>Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087 Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France

<sup>8</sup>Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest 1518 P.O.Box 32, Hungary)

A kézirat készülségi állapota jelenleg kb. 90 %.

Külön cikkben vizsgáltuk az Eu-analóg vasmentes vegyületet, amelyben ugyancsak üvegszerűen rendezett ferromágneses klasztereket találtunk. A részletes Mössbauer-eredmények később kerülnek publikálásra.

További publikációk születtek egyéb rendszereken.

A kémiai nyomás hatását vizsgáltuk dupla perovszkit szerkezetű CMR anyagokon különböző kationhelyettesítések útján. Az  $\text{AFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Sr}+\text{Ca}$  vagy  $\text{Ba}+\text{Sr}$ ) összetételű anyagokon a kationhelyettesítés a külső nyomás alkalmazását helyettesítette olyan módon, hogy a behelyettesített eltérő ionméretű kationok feszültséget okoznak a rácsban. Ez a viszonylag stabil oxigénsztöchiometria miatt állhat elő. A kationhelyettesítések befolyásolták a vaspozíciókban érvényes elektronsűrűséget, a mágneses teret és a fononspektrumot. A témát japán együttműködésben műveltük, és ez tette lehetővé, hogy a fononspektrumokat is mérni tudtuk nukleáris inelasztikus szórás segítségével a SPRING-8 japán szinkrotronnál.

Összefoglaló jellegű publikációt is közöltünk részben CMR részben szupravezető anyagokról, amelyekben az oxigén szerepének egy általánosabb összegzését adjuk meg.

A pályázat futamideje alatt született két könyvfejezet, amelyek egyike általános Mössbauer-spektroszkópiai célú, a másik kifejezetten perovszkitok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatáról szól. (Ezekben köszönetnyilvánítás nem szerepel támogató szervezetek felé, de ezek megszületéséhez a jelen OTKA pályázat is hozzájárult indirekt módon.)

Két publikáció született a magashőmérsékleti szupravezetők témakörében, ahol is az oxigéntartalomnak hasonlóan fontos szerepe van. Pl. kimutattuk, hogy Eu-tartalmú szupravezetőben a  $\text{Ca}^{2+}$  helyére beépíthető az  $\text{Eu}^{3+}$ , ami a töltéskompensáció és a stabil oxigéntartalom miatt a Cu vegyértékalapotának a csökkenését bizonyítja indirekt módon. Ez azzal analóg példa, ahogyan a La-Sr-kobaltátban a Sr miatt a  $\text{Co}^{3+}$ -ból  $\text{Co}^{4+}$  lesz.

Ezek a megfigyelések azért fontosak, mert jelzik a perovszkitok azon érdekes sajátosságát, hogy aliovalens helyettesítések hatására néha szupravezetőt, néha CMR-anyagot lehet belőlük előállítani (lásd rendre a Sr-helyettesített  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  és a Sr-helyettesített  $\text{LaCoO}_3$  példáját).

Egy dolgozat erejéig részt vettünk Fe/Fe-oxid multirétegek vizsgálatában abból a megfontolásból, hogy a CMR-effektus őst eredetileg fémes és szigetelő multirétegeken fedezték fel (és "gigantikus" mágneses ellenállásnak kezdték hívni).

Az oxidokkal való legtávolabbi asszociációt a  $(\text{Fe,Cu})\text{Cr}_2\text{S}_4$  összetételű spinellek vizsgálata jelentette, amelyek ugyancsak rendelkeznek CMR tulajdonsággal, viszont a mágneses átmenet korántsem olyan intenzitással mutatja spinklaszterek jelenlétét, mint a kobaltát perovszkitokban. Ugyanakkor a rácsban előálló kénvakanciák a spektrumokban egyértelműbben jelentek meg.

Ezen vizsgálataink legfőbb eredménye, hogy a mágneses rendeződési hőmérséklet alatt és fölött megmutattuk a rácsdinamika eltérését, tehát ahogyan a perovszkitokban is, a mágneses rend kialakulása nem "sima" mágneses fázisátalakulás, hanem egyéb, úgy tűnik, elektronszerkezeti változást is jelent.

Budapest, 2006. február 26.

Homonnay Zoltán